

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-362653

(43)Date of publication of application : 15.12.1992

(51)Int.Cl. G03G 5/06

(21)Application number : 03-138909 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1991 (72)Inventor : TAI SEIJI

KATAYOSE MITSUO

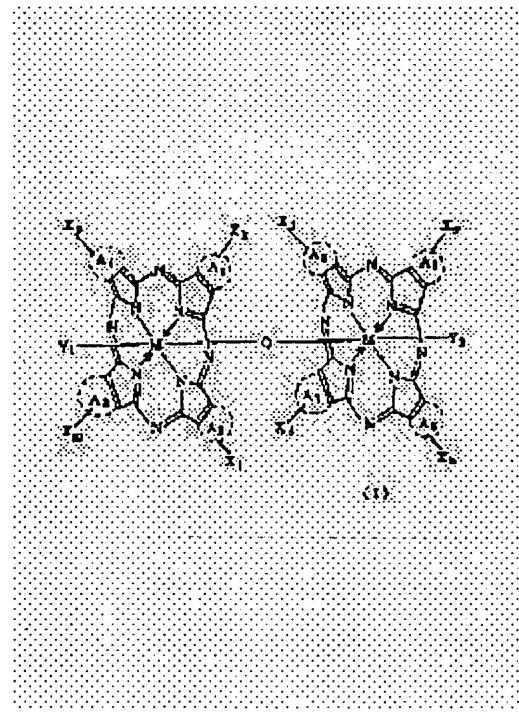
MORISHITA YOSHII

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the photosensitive body high in sensitivity, especially, to light in a specified long-wavelength region by incorporating a specified compound as an organic photoconductor.

CONSTITUTION: The photosensitive layer has a photoconductive layer containing the organic photoconductor on a conductive substrate. This photoconductor has a large circular tetraazaporphyrin structure having its central metal atom combined through oxygen with each other represented by formula I in which M is Al, Ga, In, Si, Ge, or Sn; rings A1-A8 is, independently, benzene, naphthalene, or anthracene; X is halogen, -R1, -OR2, SR3, or the like; each of g-n is, independently, an integer of 0-8, and indicating the number of each substituents; each of Y1 and Y2 may exist or not and independently represents halogen, hydroxy, or the like; and each of R1-R3 is H, alkyl, cyclo-alkyl, or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-362653

(43)公開日 平成4年(1992)12月15日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 3 G 5/06

識別記号 371
庁内整理番号 8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平3-138909	(71)出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日 平成3年(1991)6月11日	(72)発明者 田井 誠司 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
	(72)発明者 片寄 光雄 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
	(72)発明者 森下 芳伊 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
	(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

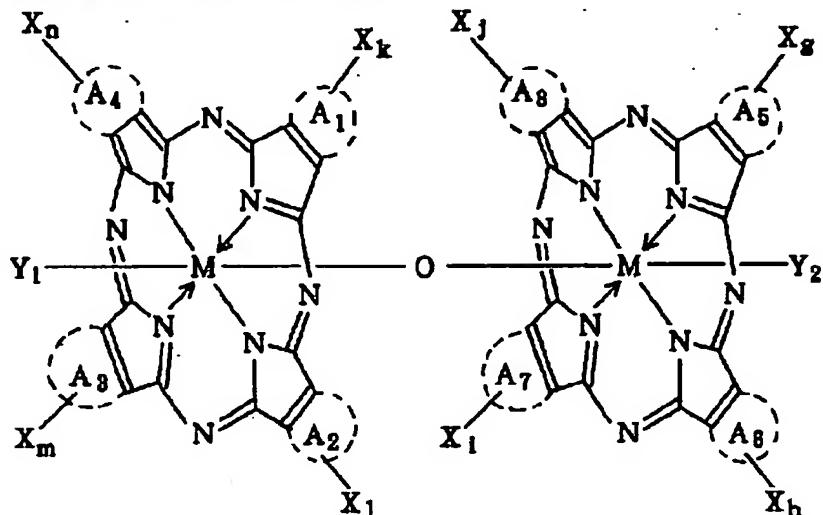
【目的】 780 nm前後の長波長の光に対して高い感度を有する電子写真感光体を提供すること。

【構成】 導電性支持体上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、有機光導電性物質として、テトラアザポルフィン骨格を持つ大環状化合物の中心金属間を酸素原子により連結した下記例に示すような構造の化合物を含有してなる電子写真感光体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、前記*

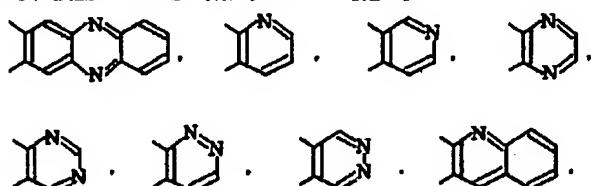


(1)

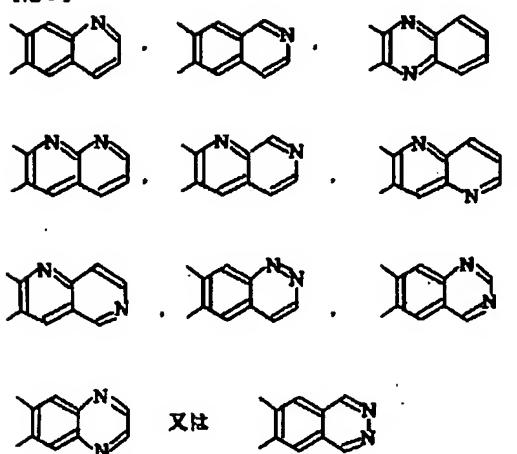
〔式中、Mは、Al、Ga、In、Si、Ge又はSnを表し、環A₁～A₈はそれぞれ独立にベンゼン環、ナ※

※フタレン環、アントラセン環、

【化2】



【化3】



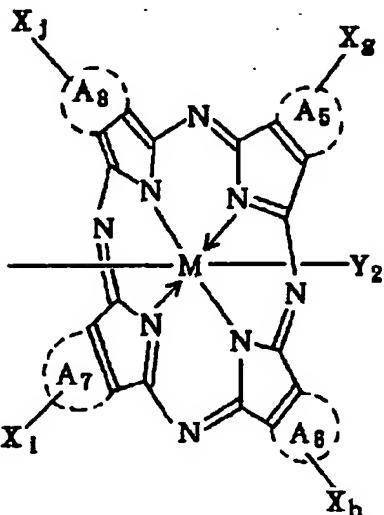
を表し、置換基Xはそれぞれ独立にハロゲン原子、-R¹、-OR²、-SR³、-SiR⁴R⁵R⁶、-SO₂NR⁷R⁸、-SO₂OR⁹、-COR¹⁰、-COOR¹¹、-CONHR¹²、-NR¹³R¹⁴、-R¹⁵-OR¹⁶、-NO₂、-SO₃H、-CN及び-NHCOR¹⁷から成る群から選択され、g、h、i、j、k、l、m及びnは、それぞれ独立に0～8の整数を表し、置換基Xの

50 50 【0002】

2

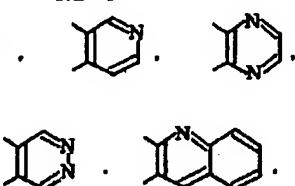
*有機光導電性物質として、一般式(1)

【化1】



※フタレン環、アントラセン環、

【化2】



個数を表し、Y₁及びY₂は存在しても、存在しなくて
30 もよく、それぞれ独立にハロゲン原子、ヒドロキシリ
基、-R¹⁸、-OR¹⁹又は-OSiR²⁰R²¹R²²を表
し、R¹～R²²は水素原子、アルキル基、シクロアルキ
ル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基又は珪素含有
基を表す]で示される化合物を含有してなる電子写真感
光体。

【請求項2】 光導電層が、電荷発生層及び電荷輸送層を含む請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 光導電層が、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含む請求項1記載の電子写真感光体。

40 【請求項4】 光導電層が結合剤を含む請求項1、2又
は3記載の電子写真感光体。

【請求項5】 光導電層が、電荷発生物質及び結合剤を含む電荷発生層並びに電荷輸送物質及び結合剤を含む電荷輸送層を含む請求項1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体レーザー発振領
域である700～800nm前後の長波長光に対して高
感度を有する電子写真感光体に関する。

【従来の技術】従来の電子写真感光体としては、アルミニウム等の導電性基板上に50μm程度のセレン(Se)膜を真空蒸着法により形成したものがある。しかし、このSe感光体は、波長500nm付近までしか感度を有していない等の問題がある。また、導電性基板の上に50μm程度のセレン層を形成し、この上に更に数μmのセレン-テルル(Se-Te)合金層を形成した感光体があるが、この感光体は、上記Se-Te合金のTeの含有率が高い程、分光感度が長波長にまで伸びる反面、Teの添加量が増加するにつれて表面電荷の保持特性(与えられた表面電荷を暗所で保持する能力)が不良となり、事実上、感光体として使用できなくなるという重大な問題がある。

【0003】また、アルミニウム基板の上に1μm程度のクロロシアンブルー又はスクワリリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾール又はピラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を10~20μmコーティングして電荷輸送層を形成したいわゆる複合二層型の感光体もあるが、この感光体は700nm以上の光に対して感度を有していないのが実状である。

【0004】さらに、この複合二層型の感光体において、上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザー発振領域780nm前後に感度を有する感光体もあるが、これらのうち多くのものが真空蒸着法によって周期律表のII族又はIV族の金属を中心金属に持つ金属フタロシアニンの膜厚1μm程度の薄膜を形成した後、シフト化剤溶液中に浸漬するか又はその蒸気に接触させることによって本来650nm前後である吸収帯を780nm前後にシフトさせ、長波長感度を実現させている。

*30

*【0005】この膜の上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾール又はピラゾリン誘導体若しくはヒドラゾン誘導体とポリカーボネート樹脂若しくはポリエチル樹脂との混合物を10~20μmコーティングして電荷輸送層を形成して複合二層型の感光体を形成している。

【0006】しかしながら、この場合、電荷発生層として用いられている周期律表のIII族又はIV族の金属を中心金属に持つ金属フタロシアニン薄膜は、本質的に半導体レーザー発振領域780nm前後に吸収がなく、シフト化剤で処理しない限り、この薄膜を用いて形成した感光体は、780nm前後の光に対して感度を有しないか又は低感度であるという重大な問題がある(特開昭58-158649号公報参照)。

【0007】レーザー光を光源とし、電子写真感光体を用いたレーザービームプリンタ等では、近年、半導体レーザーを光源に用いることが種々試みられており、この場合、該光源の波長は780nm前後であることから、780nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する電子写真感光体が強く要求されている。

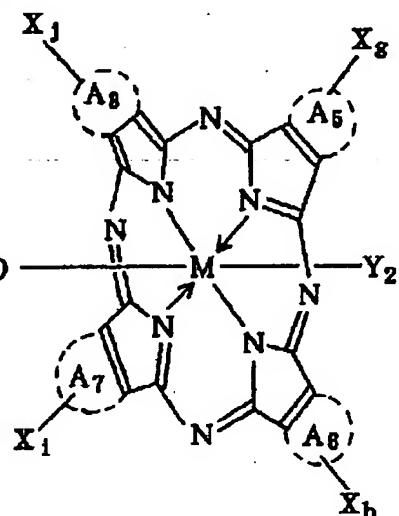
20 【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、780nm前後の長波長の光に対して高い感度を有する電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性支持体上に有機導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、前記有機導電性物質として、一般式(I)

【化4】



(I)

フタレン環、アントラセン環、

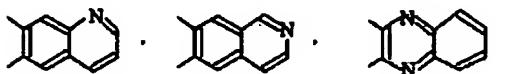
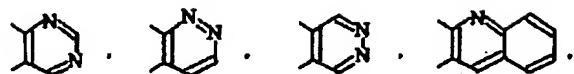
【化5】

(式中、Mは、Si、Al、Ga、In、Ge又はSnを表し、環A₁~A₄はそれぞれ独立にベンゼン環、ナ

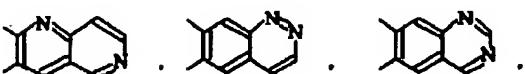
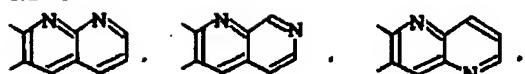
5



6



【化6】



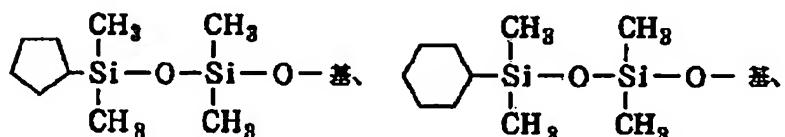
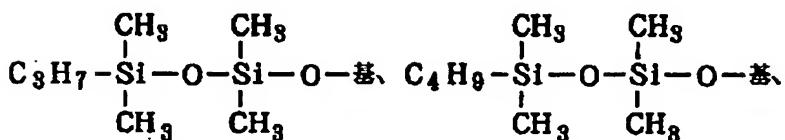
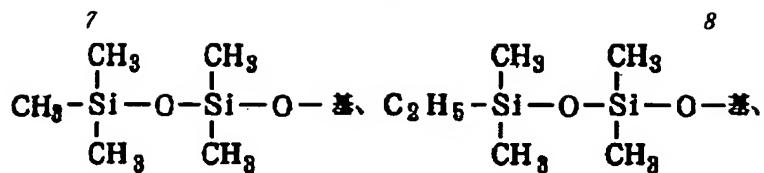
を表し、置換基Xはそれぞれ独立にハロゲン原子、-R¹、-OR²、-SR³、-SiR⁴R⁵R⁶、-SO₂NR⁷R⁸、-SO₂R⁹、-COR¹⁰、-COOR¹¹、-CONHR¹²、-NR¹³R¹⁴、-R¹⁵-OR¹⁶、-NO₂、-SO₃H、-CN及び-NHCOR¹⁷から成る群から選択され、g、h、i、j、k、l、m及びnは、それぞれ独立に0～8の整数を表し、置換基Xの個数を表し、Y₁及びY₂は存在しても、存在しなくてよく、それぞれ独立にハロゲン原子、ヒドロキシル基、-R¹⁸、-OR¹⁹又は-OSiR²⁰R²¹R²²を表し、R¹～R²²は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基又は珪素含有基を表す]で示される化合物を含有してなる電子写真感光体に関する。

【0010】前記一般式(1)において、Y₁及びY₂

の具体例としては、アリールオキシ基としてはフェノキシ基、トリルオキシ基、アニシルオキシ基等があり、アルコキシ基としてはアミロキシ基、ヘキシロキシ基、オクチロキシ基、デシロキシ基、デシロキシ基、テトラデシロキシ基、ヘキサデシロキシ基、オクタデシロキシ基、エイコシロキシ基、ドコシロキシ基等があり、トリアルキルシロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、トリプロピルシロキシ基、トリブチルシロキシ基、トリヘキシルシロキシ基、トリベンジルシロキシ基、トリシクロヘキシルシロキシ基、ジメチルt-ブチルシロキシ基、ジメチルオクチルシロキシ基、ジメチルオクタデシルシロキシ基、ジメチルシクロヘキシルシロキシ基、ジメチルシクロヘキシルシロキシ基、ジエチルシクロヘキシルシロキシ基、ジエチルシクロヘキシルシロキシ基、ジブチルシクロヘキシルシロキシ基、ジブチルシクロヘキシルシロキシ基、ジブチルシクロヘキシルシロキシ基、ジシクロヘキシルメチルシロキシ基、ジシクロヘキシルエチルシロキシ基、ジシクロヘキシルプロピルシロキシ基、ジシクロヘキシルブチルシロキシ基、ジシクロヘキシルメチルシロキシ基、ジシクロヘキシルエチルシロキシ基、ジシクロヘキシルブチルシロキシ基、ジシクロヘキシルメトキシシロキシ基、ジメチルオクトキシシロキシ基、ジメチルフェノキシシロキシ基。

30

【化7】



等があり、トリアリールシロキシ基としてはトリフェニルシロキシ基、トリアニシルシロキシ基、トリトリルシロキシ基等があり、トリアルコキシシロキシ基としてはトリメトキシシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、トリプロポキシシロキシ基、トリブロキシシロキシ基等があり、トリアリールオキシシロキシ基としてはトリフェノキシシロキシ基、トリアニシロキシシロキシ基、トリトリルオキシシロキシ基等がある。

【0011】前記一般式(I)中のA₁～A₈で表される芳香環に結合した有機置換基XにおけるR¹～R¹¹並びにY₁及びY₂の定義においてR¹⁸～R²²で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n*

*—プロピル基、イソプロピル基、n—ブチル基、sec—ブチル基、t—ブチル基、n—アミル基、t—アミル基、2—アミル基、3—アミル基、ネオペンチル基、ヘ

キシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等があり、シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、2—メチルシクロヘキシル基、3—メチルシクロヘキシル基、4—メチルシクロヘキシル基、

【化8】



1, 1—ジシクロヘキシルメチル基、1, 1—ジシクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロブチルメチル基、2—シクロヘキシルエチル基、2—シクロヘキシルエチル基、2—シクロヘキシルブチル基、3—シクロヘキシルブチル基等がある。

【0012】また、R¹～R¹¹で示されるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、アニシル基、ハロフェニル基、ナフチル基等があり、ハロゲン化アルキル基としては、例えば、-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-n-C₄F₉、-t-C₄F₉、-C₅F₁₁、-C₆F₁₃、-C₇F₁₅等がある。

【0013】前記一般式(I)においてA₁～A₈で表される芳香環は、吸収の波長を調整する役割を果たす。

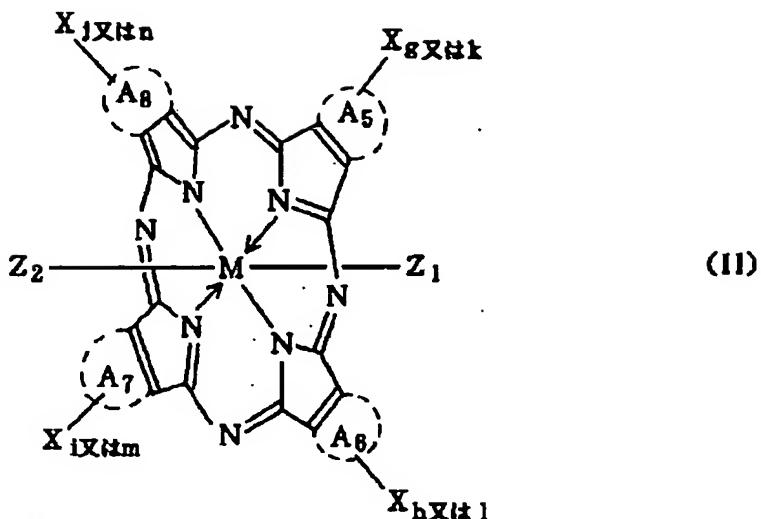
【0014】前記一般式(I)において、Y₁及びY₂並びに置換基X中のアルキル基の長さは、一般式(I)

で表される化合物を有機溶媒に溶解するときの溶解度だけではなく、この化合物の融点に大きな影響を及ぼす。

【0015】一方、A₁～A₈で表される芳香環に結合した有機置換基X中のアルキル鎖長は、前述のY₁及びY₂のアルキル鎖長を変化させたときのこの化合物の有機溶媒に対する溶解度及び融点を調節する機能を有する。

【0016】本発明に用いる一般式(I)で示される化合物は、特定の方法に限らず、様々な方法で製造することができ、例えば、公知の方法で合成された一般式(I)

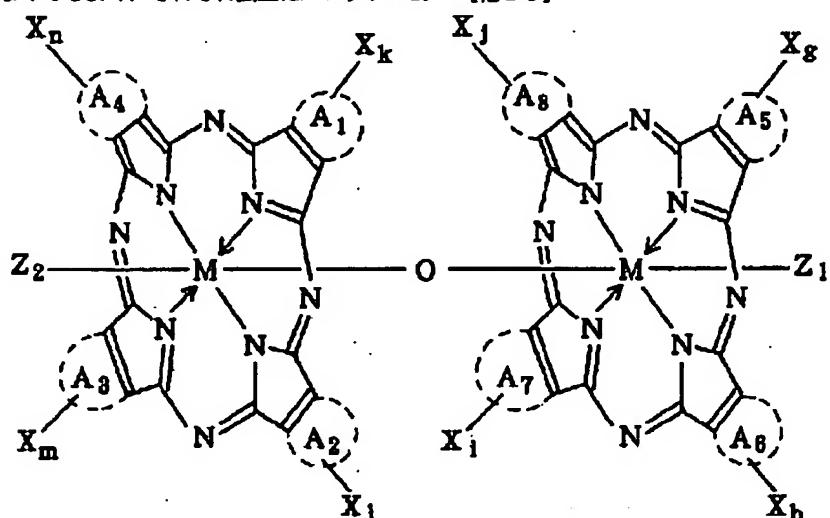
【化9】



〔式中、 $A_1 \sim A_4$ 、 M 、 X 、 g 、 h 、 1 、 j 、 k 、
1、 m 及び n は前記のものを表し、 Z_1 及び Z_2 は存在
しても、存在しなくてもよく、それぞれ独立にハロゲン*20

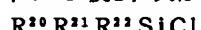
*原子又はOH基を示す)で表される化合物同士を結合さ
せることにより一般式(III)

【化10】



〔式中、 $A_1 \sim A_4$ 、 M 、 X 、 g 、 h 、 1 、 j 、 k 、
1、 m 、 n 、 Z_1 及び Z_2 は前記のものを表す)で示さ
れる化合物を得ることができる。

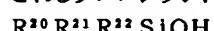
※ R^{20} 、 $-OR^{19}$ 又は $OSiR^{20}R^{21}R^{22}$ である化合物
は、前記の一般式(III)の化合物を従来公知の方法によ
り一般式(IV)

【0017】一般式(I)中の Y_1 及び/又は Y_2 が-※

(IV)

〔式中、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は前記のものを表す〕で示
されるクロロシラン、一般式(V)

★〔式中、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は前記のものを表す〕で示
されるシラノール又は一般式(VI)



★



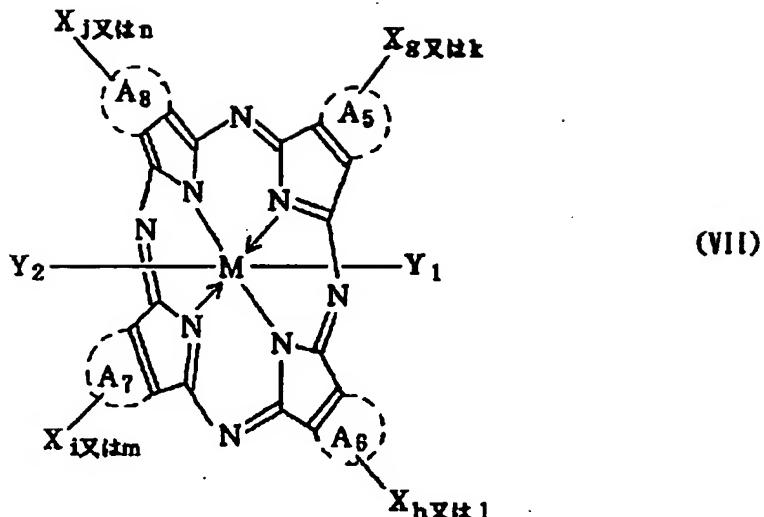
(VI)

〔式中、 R^{19} は前記のものを表す〕で示されるアルコー
ルと反応させることにより得ることができる。

【0018】また、一般式(I)の化合物は、他の方法
として、従来公知の方法により合成された一般式(VII)

[411]

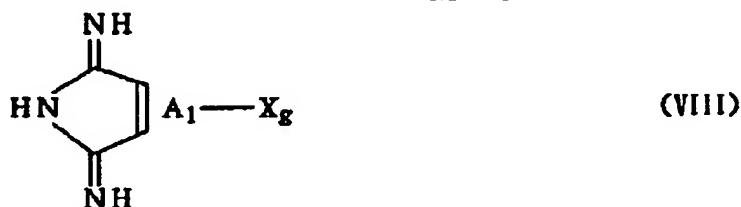
11



〔式中、 $A_1 \sim A_4$ 、 M 、 X 、 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 l 、 m 、 n 、 Y_1 及び Y_2 は前記のものを表す〕で示される化合物同士を縮合させることによって製造することができる。

* 【0019】前記の一般式 (III) で示される化合物は、上記縮合による方法の他に、公知の方法により合成可能な一般式 (VIII)

* [化12]



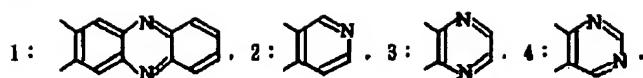
〔式中、 A_1 、 X 及び g は前記のものを表す〕で示される化合物と一般式 (IX)

【0020】一般式(I)で示される化合物としては、表1～表8に示すようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

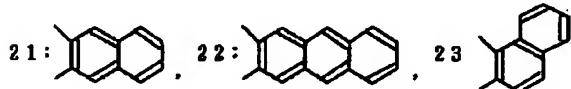
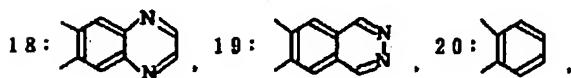
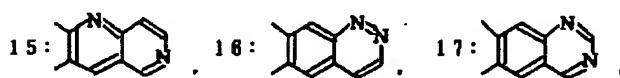
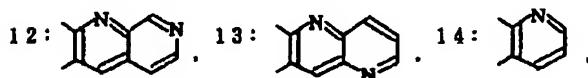
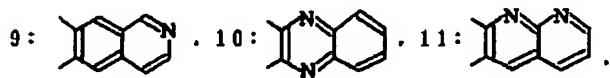
【0021】なお、表1～表8中のA₁～A₈の欄中に記載された数字は、芳香環の種類を表し、それぞれ下記の芳香環を表す。

[E13]

13



14



【0022】

【表1】

表 1

化合物 No.	A ₁ X	A ₂ X	A ₃ X	A ₄ X	A ₅ X	A ₆ X	A ₇ X	A ₈ X	Y ₁ Y ₂	M
1	20	20	20	20	21	21	21	21	OSi(C ₈ H ₇) ₃	Si
2	—	—	—	—	—	—	—	—	OSi(C ₄ H ₉) ₃	同上
3	21	21	21	21	21	21	21	21	OSi(C ₈ H ₇) ₃	同上
4	20	20	20	20	20	20	20	20	OSi(C ₄ H ₉) ₃	同上
5	同上	OSi(C ₄ H ₉) ₃	同上							
6	19	19	19	19	19	19	19	19	—	—
7	同上	OSi(C ₈ H ₇) ₃	同上							

【0023】

40 【表2】

表 2

化合物 No.	A ₁ X	A ₂ X	A ₃ X	A ₄ X	A ₅ X	A ₆ X	A ₇ X	A ₈ X	Y ₁ Y ₂	M
8	10	10	10	10	10	10	10	10	OSi(C ₂ H ₅) ₃	Si
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
16	C1	C1								
17	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
18	OCH ₃	OCH ₃								
19	SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅								

【0024】

40 【表3】

表 8

化合物	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	Y ₁	Y ₂	M
Na	X	X	X	X	X	X	X	X			
15 NO ₂	20	20	20	20	20	20	20	20	OSi(C ₂ H ₅) ₃	Si	
16	—	—	—	—	—	—	—	—			
17 CH ₃	20	20	20	20	20	20	20	20	OSi(C ₂ H ₅) ₃	Si	
18 SO ₂ NH ₂	20	20	20	20	20	20	20	20	OSi(C ₂ H ₅) ₃	Si	
19	風上	Ge									
20 SO ₂ CH ₃	20	20	20	20	21	21	21	21	風上	Si	
21	風上	Sn									

【0025】

40 【表4】

21

22

表 4

化合物	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	Y_1	Y_2	M
22	X	X	X	X	X	X	X	X			
23	—	—	—	—	—	—	—	—			
24	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	Ge
25	—	—	—	—	—	—	—	—			
26	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Si
27	(CBr_3) ₂										
28	—	—	—	—	—	—	—	—			
	同上	同上	同上								
	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	$OSi(CH_3)_3$
26	OC_2H_5	OC_2H_5	OC_2H_5	Si							
27	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$								
28	SO_3H	SO_3H	SO_3H								

[0026]

40 [表5]

23

24

表 6

化合物 No.	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	Y_1	Y_2	M
29	X	X	X	X	X	X	X	X	—	—	$OSi(C_2H_7)_3 Si$
30	14	14	14	14	21	21	21	21	—	—	—
31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
37	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	$OSi(C_2H_7)_3 Si$
38	$S-C_6H_4-O-$	G_8									
39	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
40	$N(C_2H_5)_2$	G_9									
41	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	$OC_6H_11 Si$
42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0027】

40 【表6】

表 6

化合物	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	Y_1	Y_2	M
36	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
36	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	$OC_{12}H_{25}$
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Si
37	22	22	9	9	22	22	22	3	3	3	$OSi(C_3H_7)_3$ 閃上
37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
38	11	11	11	11	9	9	9	3	3	3	閃上
38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
39	15	15	15	15	3	3	3	3	3	3	閃上
39	—	—	—	—	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	
40	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	Ge
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
41	12	12	12	12	3	3	3	3	3	3	閃上
41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
42	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	Si
42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

【0028】

40 【表7】

表 7

化合物 No.	7							8				M
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	Y ₁	Y ₂		
43	CONHCH ₃	OSi(C ₆ H ₅) ₃	OSi(C ₆ H ₅) ₃	Si								
44	COCH ₃	COCH ₃										
45	COOCH ₃	COOCH ₃										
46	(C ₂ H ₄) ₂ O	(C ₂ H ₄) ₂ O	Si									
47	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	Si									
48	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A1

[0029]

[表8]

29

30

荷輸送層からなる複合型皮膜などがある。

【0033】上記有機光導電性物質としては、前記一般式(I)で示される化合物が必須成分として用いられ、さらに公知のものを併用することができる。また、有機光導電性物質として、前記一般式(I)で示される化合物又は該化合物及び電荷を発生する有機顔料と電荷輸送性物質とを併用するのが好ましい。なお、上記電荷発生層には、前記一般式(I)で示される化合物又はこれと電荷を発生する有機顔料が含まれ、電荷輸送層には電荷輸送性物質が含まれる。

【0034】前記電荷を発生する有機顔料としては、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンズイミダゾール系、多環キノン系、インジゴイド系、キナクリドン系、ペリレン系、メチレン系、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ε 型、 χ 型等の各種結晶構造を有する無金属タイプ又は金属タイプのフタロシアニン系、ナフタロシアニン系、テトラアザボルフィリン系などの電荷を発生することが知られている顔料を使用することができる。これらの顔料を電荷発生物質として使用できることは、

20 例えは、特開昭47-37543号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報などに開示されている。

【0035】また、特開昭58-183640号公報及びヨーロッパ特許公開第92255号公報などに開示されている τ 、 τ' 、 η 及び η' 型無金属フタロシアニンも使用可能である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する有機顔料は、いずれも使用可能である。

【0036】前記電荷輸送性物質としては、高分子化合物ではポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルビラゾリン等があり、低分子化合物ではフルオレノン、フルオレン、2,7-ジニトロ-7-フルオレノン、4H-インデノ-1,2,6)チオフェン-4-オン、3,7-ジニトロ-5-チオフェン-5-オキシド、1-プロムビレン、2-フェニルビレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フェニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチル

表 8

化合物	M ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	Y ₁	Y ₂	G _a	L _a	
50	21	21	21	21	21	21	21	21	21	Br	Br	Br	Br	NO ₂
	Br	NO ₂												
51	21	21	21	21	21	21	21	21	21	NO ₂				
	NO ₂													

【0030】前記一般式(I)で示される化合物は、光の照射により電荷を発生する。

【0031】本発明に係る電子写真感光体は、導電性支持体の上に光導電層を設けたものである。本発明において、導電性支持体としては、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウム箔等の金属箔を積層したプラスチックフィルム、アルミニウム金属板、アルミニウムドラム等の導電体が挙げられる。

【0032】本発明において、光導電層とは、有機光導電性物質を含む層であり、有機光導電性物質の皮膜、有機光導電性物質と結合剤を含む皮膜、電荷発生層及び電

40

50

31

アミノスチリル) - 5 - (4-ジエチルアミノフェニル) - ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル) - ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ) - スチルベン、2-(4-ジプロピルアミノフェニル) - 4-(4-ジメチルアミノフェニル) - 5-(2-クロロフェニル) - 1, 3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル) - 4-(4-ジメチルアミノフェニル) - 5-(2-フルオロフェニル) - 1, 3-オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル) - 4-(4-ジメチルアミノフェニル) - 5-(2-フルオロフェニル) - 1, 3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、トリフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル) - [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル) - 3, 3'-ジメチルベンジン、これらの誘導体などがある。

【0037】前記一般式(I)で示される化合物又は該化合物及び電荷を発生する有機顔料と電荷輸送性物質とを混合して使用する場合は、後者/前者を重量比で10/1~2/1の割合で配合するのが好ましい。このとき、電荷輸送性物質が高分子化合物のものであれば、結合剤を使用しなくてもよいが、この場合でも又は電荷輸送性物質が低分子化合物の場合でも、結合剤を、前記一般式(I)で示される化合物又は該化合物及び電荷を発生する有機顔料に対して500重量%以下で使用するのが好ましい。また、電荷輸送性物質として低分子化合物を使用する場合は、結合剤を30重量%以上使用するのが好ましい。また、電荷輸送性物質を用いない場合でも同様の量で結合剤を使用してもよい。これらの結合剤を使用する場合、さらに、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0038】電荷発生層及び電荷輸送層を含有してなる複合型の光導電層を形成する場合、電荷発生層中には、前記一般式(I)で示される化合物又はこれと電荷を発生する有機顔料が含有させられ、結合剤を該有機顔料に対して500重量%以下で含有させてよく、また、前記した添加剤を前記一般式(I)で示される化合物又はこれと電荷を発生する有機顔料の総量に対して5重量%以下で添加してもよい。また、電荷輸送層には、前記した電荷輸送性物質が含有され、結合剤を該電荷輸送性物質に対して500重量%以下で含有させてよい。電荷輸送性物質が低分子化合物の場合には、結合剤を該化合物に対して50重量%以上含有させるのが好ましい。

50 い。

32

電荷輸送層には、前記した添加剤を電荷輸送性物質に対して5重量%以下で含有させてよい。

【0039】前記した場合すべてに使用し得る結合剤としては、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルチラール樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルビレン等が挙げられる。また、熱及び/又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用できる。

【0040】いずれにしても、絶対性で通常の状態で皮膜を形成しうる樹脂、並びに熱及び/又は光によって硬化し、皮膜を形成する樹脂であれば、特に制限はない。可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられる。流動性付与剤としては、モダフロー(モンサントケミカル社製)、アクロナール4F(バスフ社製)等が挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されればよい。

【0041】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体の上に光導電層を形成したものである。光導電層の厚さは、5~50μmが好ましい。光導電層とし電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合、電荷発生層は好ましくは0.001~10μm、特に好ましくは0.2~30 5μmの厚さとする。0.001μm未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10μmを越えると、電子写真特性が低下する傾向にある。電荷輸送層の厚さは、好ましくは5~50μm、特に好ましくは8~35μmである。5μm未満の厚さでは、初期電位が低くなり、50μmを越えると、感度が低下する傾向がある。

【0042】導電性支持体上に、光導電層を形成するには、有機光導電性物質を導電層に蒸着する方法、有機光導電性物質及び必要に応じその他の成分をアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤に均一に溶解又は分散させて導電層上に塗布し、乾燥する方法などがある。塗布法としては、アブリケート法、スピンドコート法、浸漬法等を採用できる。電荷発生層及び電荷輸送層を形成する場合も同様に行うことができるが、どちらを上層としてもよく、電荷発生層を二層の電荷輸送層で挟むようにしててもよ

33

【0043】前記一般式(I)で示される化合物を真空蒸着する場合、 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ mmHgの高真空中で該化合物を加熱するのが好ましい。また、スピンドルコート法により塗布する場合、前記一般式(I)で示される化合物をクロロホルム、トルエン等のハロゲン化溶剤又は非極性溶剤に分散して得た塗布液を用いて回転数3000～7000 rpmでスピンドルコートするが好ましく、また、浸漬法によって塗布する場合には、前記一般式(I)で示される化合物をメタノール、ジメチルホルムアミド等の極性溶剤にポールミル、超音波等を用いて分散させた溶液導電性支持体を浸漬するのが好ましい。

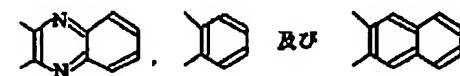
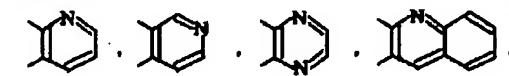
【0044】本発明に係る電子写真感光体は、さらに、導電層のすぐ上に薄い接着層又はバリア層を有していてもよく、表面に保護層を有していてもよい。保護層の形成は、光導電層の形成における塗布・乾燥方法と同様にすればよい。

【0045】本発明の電子写真感光体のうち、前記一般式(I)においてMがSi又はGeである化合物を主成分とする光導電層を有するものが好ましい。

【0046】また、前記一般式(I)においてY₁及びY₂がトリアルキルシリコシ基である化合物を主成分とする光導電層を有する電子写真感光体が好ましい。

【0047】さらに、前記一般式(I)においてA₁～A₈で表される環が

【化14】



34

*で表される芳香環からなる群から選択される環である化合物を主成分とする光導電層を有する電子写真感光体が好ましい。

【0048】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0049】合成例1：表2の化合物No.14の合成

キノリン100mlにエチルチオ-1,3-ジイミノベンゾイソインドリン5g及び四塩化珪素10mlを加え、180～200℃で3時間加熱攪拌した後、70℃まで冷却した。反応液中に水10mlを徐々に加え、200℃で1時間加熱攪拌した後、180℃まで放冷した。反応液中にトリエチルシラノール5mlを加え、180℃で2時間加熱攪拌した後、冷却し、メタノール200mlを加え、析出した固体を濾取した。得られた固体をエタノールで充分洗浄した後、減圧乾燥して得られた結晶をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーを用いて精製することにより濃緑色結晶1.1gを得た。

【0050】得られた結晶は、下記の元素分析の結果から、化合物No.14（但し、置換基Xの個数は各々1個）であることが確認された。

30

*

	C	H	N	S
計算値(%)	69.65	6.52	8.33	9.54
分析値(%)	69.58	6.35	8.07	9.29

※り(n-プロピル)クロロシラン5mlを加え、150℃で1時間加熱攪拌した後、冷却した。次に、合成例1と同様の操作で精製を行い、濃緑色結晶970mgを得た。

【0045】この結晶は、下記の元素分析の結果から、化合物No.3であることが確認された。

C H N

計算値(%)	76.70	5.50	10.37
分析値(%)	76.44	5.49	10.46

ロビル)クロロシラン5mlを加え、150℃で1時間反応させた。放冷後、合成例1と同様な精製を行い、濃青色結晶740mgを得た。

【0047】この結晶は、下記の元素分析の結果から、化合物No.10であることが確認された。

C H N

35

計算値 (%)	54.91	2.93	31.05
分析値 (%)	55.18	2.86	30.84

【0048】合成例4：表1の化合物No.1の合成
無水キノリン5.0mlにジクロロシリコンフタロシアニン4.2g(6.87ミリモル)及びジヒドロキシリコンナフタロシアニン5.4g(6.87ミリモル)を加え、3時間還流した。150℃まで冷却した後、トリ(n-プロピル)クロロシラン5mlを加え、150℃で1時間加熱*

	C	H	N
計算値 (%)	71.94	4.56	13.70
分析値 (%)	71.67	4.41	13.95

【0050】合成例5：表7の化合物No.47の合成
無水キノリン5.0ml中にテトラ(トリメチルシリル)ジクロロシリコンナフタロシアニン5.0g(4.54ミリモル)及びジヒドロキシリコンビラゾニアニン2.64g(4.54ミリモル)を加え、3時間還流した。150℃まで冷却した後、トリ(n-プロピル)クロロシラン5mlを加え、150℃で1時間加熱攪拌した。放冷後、メ※

	C	H	N
計算値 (%)	63.12	5.51	17.32
分析値 (%)	63.41	5.62	17.14

【0052】実施例1～25

表2に示した化合物を約 3×10^{-6} mmHgの真空中に抵抗加熱法によってアルミニウム蒸着基板に3000Åの厚さに真空蒸着して電荷発生層を形成した。

【0053】1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン5gとポリカーボネート樹脂10gを塩化メチレンと1,1,2-トリクロロエタンの1:1混合溶剤85gに溶解して得られた塗布液を用いて、上記基板の電荷発生層上に浸漬塗工し、120℃で30分間乾燥し、厚さ15μmの電荷輸送層を形成した。

【0054】静電気帯電試験装置(川口電機製)を用い、前記感光体を5KVのコロナ放電で負に帯電させ

*攪拌した。放冷後、メタノール200mlを加え、析出した固体を濾取した。合成例1と同様な精製を行うことにより青緑色結晶1.2gを得た。

【0049】この結晶は、下記の元素分析の結果から、化合物No.1であることが確認された。

※タノール200mlを加え、析出した固体を濾取した。合成例1と同様な精製を行うことにより青緑色結晶1.1gを得た。

【0051】この結晶は、下記の元素分析の結果から、化合物No.47(但し、置換基Xの個数は各々1個)であることが確認された。

た。その後、ハロゲンランプを外部光源とし、モノクロロメーター(リツー応用光学製)で単色光にして照射することにより、該感光体の表面電位の光減衰を測定した。

【0055】その結果得られた近赤外域(700～800nm)の単色光を用いた場合の半減露光量(電位残留率が1/2になる時間と光強度の積)を表9にまとめて示す。使用した化合物は、置換基Xを有するとき、その置換基の個数(g, h, i, j, k, l, m, 及びn)は各々1個である。

【0056】

【表9】

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

3

表 9

実施例	表1～表8に示した化合物 No.	光源波長 (nm)	半減露光量 (mJ/m ²)
1	1	780	20
2	3	780	15
3	8	720	25
4	12	720	20
5	18	780	15
6	14	780	80
7	16	780	80
8	18	780	20
9	19	780	15
10	20	780	25
11	21	780	30
12	26	710	30
13	28	780	20
14	32	710	25
15	33	760	20
16	34	710	15
17	37	780	20
18	43	710	25
19	44	780	15
20	45	780	25
21	46	710	30
22	47	710	20
23	49	780	105
24	50	780	75
25	51	780	80

【0057】比較例1無金属フタロシアニンを2×10 40 た。

5mmHgの真空中でアルミニウム蒸着基板上に真空蒸着して、実施例1と同様の試料を作成し、同一条件で表面電位の光減衰を測定したところ、780 nmの単色光に対する半減露光量は、3500 mJ/m²であり、また、710 nmの単色光に対しては950 mJ/m²を示し、さらに、750 nmの単色光に対しては1950 mJ/m²を示し、実施例1～25における場合に比べて感度が悪かった。

【0058】次に、下記の材料を用いて電子写真感光体(100 mm×70 mm)を作製し、電子写真特性を評価し 50

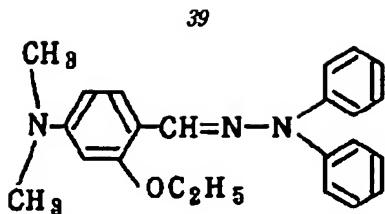
(1) 電荷発生物質

表10に示した化合物

(2) 電荷輸送物質

ヒドラゾン誘導体：下記構造式を有するp-ジメチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(HYZと略記する)

【化15】



(3) 結合剤

シリコーンワニス：KR-255（固形分50重量%）
〔信越化学工業株式会社製〕ポリカーボネート樹脂：ユ
ーピロンS-2000（固形分100重量%）〔三菱瓦斯化学株式会社製〕

【0059】寒施例26~44

(a) 表10に示す化合物2.5g、シリコーンワニス5.0g及びメチルエチルケトン92.5gを配合し、この混合液をポールミル（日本化学陶業製3寸ポットミル）を用いて8時間混練した。得られた顔料分散液をアクリゲータによりアルミニウム板（導電体100mm×70mm）上に塗工し、90°Cで15分間乾燥して厚さ1μmの電荷発生層を形成した。

【0060】(b) 次いで、電荷輸送物質としてヒドロゾン化合物(HYZ)を10g、結合剤としてユーピロンS-2000を10g、溶剤として塩化メチレンを40g及び1,1,2-トリクロルエタンを40g配合して均一に混合し、電荷輸送層用塗液を作製直後に上記電荷発生層上に乾燥後の厚さが15μmになるように塗布した後、120℃で2時間乾燥し、電荷輸送層を形成して電子写真感光体を製造した。

〔0061〕比較例2

電荷発生物質としてピスー（トリヘキシルシロキシ）－シリコンナフタロシアニンを用いる以外は、実施例26

(21)

~4.4と全く同様にして電子写真感光体を作製した。

【0062】比較例3

電荷発生物質として α -型フタロシアニン (BASF社製) を用いる以外は、実施例 2 6 ~ 4 4 と全く同様にして電子写真感光体を作製した。

【0063】実施例26～44及び比較例2～3で得られた電子写真感光体の電子写真特性を、前記した静電気帯電試験装置(川口電機製SP-428)を用いて測定し、結果を表10に示す。表10中、初期電位 V_0 は、感光体をSP-428の回転円盤上にセットした後、1000回転/分の速度で回転させながら、-5KVのコロナを10秒間放電したときの帯電電位を示し、暗減衰 V_1 はその後暗所において30秒間放置したときの電位減衰($V_1 = V_{30} / V_0 \times 100$ 、但し $V_{30} = 30$ 秒後の電位)を示し、半減露光量 E_{50} は、その後ハロゲンランプを外部光源とし、モノクロメーター(リツ一応用光学製)で700～800nmの単色光にした光を照射することにより、 V_{30} が半分になるまでの単位面積当りのエネルギー(光強度と時間の積)を示し、残留電位 V_2 は単色光を60秒間照射した後の電位を示す。

【0064】表10に示す結果から明らかなように、実施例26～44で得られた電子写真感光体は、 V_0 がいずれも絶対値で 1000 V 以上となり、帯電性に優れ、 E_{60} はいずれも 25mJ/m^2 以下となり、暗減衰も小さく、残留電位も少なく、優れた特性を示した。一方、比較例2～3に示したナフタロシアニン化合物及びフタロシアニン化合物を電荷発生層に用いた場合には、感度が非常に劣るものであった。

【0065】

【表10】

表 10

実施例	表1～表8に示した化合物 No.	波 長 (nm)	V ₁ (-V)	V ₂ (%)	E ₁₀ (mJ/m ²)	V ₃ (-V)
26	1	780	1100	75	21	10
27	3	780	1000	78	22	20
28	8	720	1050	73	18	20
29	12	720	1100	76	25	20
30	18	780	1150	74	21	20
31	14	780	1000	71	24	10
32	18	780	1200	75	19	20
33	18	780	1100	77	20	10
34	19	780	1150	72	24	10
35	28	780	1150	70	22	10
36	33	760	1050	76	18	20
37	37	780	1000	74	28	20
38	44	780	1200	76	21	10
39	45	780	1100	77	24	20
40	47	710	1050	75	19	20
41	48	710	1050	74	24	10
42	49	780	1150	78	21	40
43	50	780	1050	71	22	60
44	51	780	1100	78	19	50
比較例	—	—	—	—	—	—
2	—	780	900	75	880	800
3	—	780	950	71	840	810

【0066】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、700～800 nm前後に大きい吸収を示し、シフト化剤で処理することなく、この長波長域に対して高感度を示す特性を有するので、特にレーザービームプリンタを用いる場合

に優れた効果を発揮する。また、本発明の電子写真感光体は、上述のレーザービームプリンタばかりでなく、ファクシミリ又はLEDを光源としたプリンタ、さらには半導体レーザーを光源とする他の光記録デバイスにも好適に適用することができる。